

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-147418

(43)Date of publication of application : 21.05.2003

(51)Int.Cl.

B22F 9/24
C08F283/00
// A61K 33/24
A61P 43/00
C08G 77/60

(21)Application number : 2001-344048

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE &
TECHNOLOGY CORP

(22)Date of filing : 09.11.2001

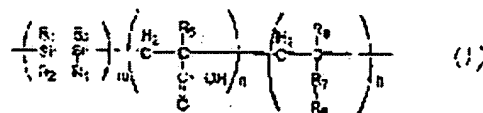
(72)Inventor : SAKURAI HIDEKI
MITSU HARU KEISHIN(54) PREPARATION OF METAL NANOPARTICLES USING SHELL- CROSSLINKED
MICELLE AS TEMPLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for preparing stable nanometer size metal particles having a controlled particle diameter highly dispersed in water without adding an additional reducing agent.

SOLUTION: Micelle is formed using an amphiphilic block copolymer of formula (1) in an aqueous medium, shells are crosslinked with hydrophilic groups and metal ions are reduced with the resulting hydrophilic micelle to

prepare a fine metal particle dispersion. In formula (1), R1-R4 are each alkyl, or aralkyl; n and m are determined in such a way that n/m ranges from 10 to 20 (m/n ranges from 0.05 to 0.10); h shows a copolymerizable component forming a hydrophilic polymer with n and is within the range from 0 to such a degree of value as not to impair the hydrophilicity of shells in association with zero to n.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-147418
(P2003-147418A)

(43)公開日 平成15年5月21日(2003.5.21)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 2 2 F 9/24		B 2 2 F 9/24	F 4 C 0 8 6
C 0 8 F 283/00		C 0 8 F 283/00	4 J 0 2 6
// A 6 1 K 33/24		A 6 1 K 33/24	4 J 0 3 5
A 6 1 P 43/00	1 0 5	A 6 1 P 43/00	4 K 0 1 7
C 0 8 G 77/60		C 0 8 G 77/60	
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)			

(21)出願番号 特願2001-344048(P2001-344048)

(22)出願日 平成13年11月9日(2001.11.9)

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 櫻井 英樹

宮城県仙台市青葉区中山3-4-28

(72)発明者 三治 敬信

茨城県牛久市南20-30-1 C202

(74)代理人 100110168

弁理士 宮本 晴視

最終頁に続く

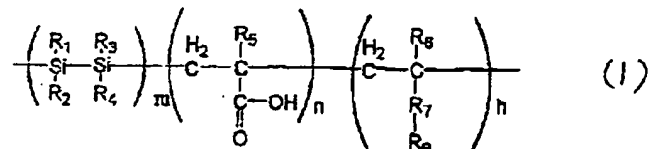
(54)【発明の名称】 シェル架橋型ミセルを鋳型とする金属ナノ粒子の調製

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 粒径が制御され、かつ、水中で高度に分散した安定なナノメートルサイズの金属粒子を別個の還元剤の添加なしに調製する方法の提供

【解決手段】 一般式(1)の両親媒性ブロック共重合

体を用いて水性媒体中においてミセルを形成させ、シェルの親水基で架橋させて形成した親水性ミセルを用い、金属イオンを該ミセルを用いて還元することにより金属微粒子分散体を製造する。



(R₁~R₄はアルキル基, アラルキル基等, n/mは10~20(m/nは0.05~0.10)となるように決定される。hはnと親水性の重合体を形成する共重合

成分を表し0からnとの関連においてシェルの親水性を損なわない程度の値の範囲である。)

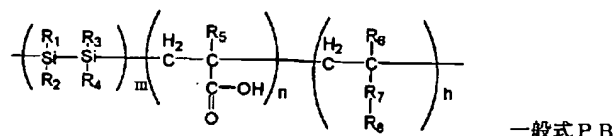
【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性ポリマーと一般式P1で表されるポリシランとのブロック共重合体から得られる前記ポリシランをミセル内面に有し、該ミセルのシェル部が架橋されている親水性ミセルを用い金属イオンを該ミセルを還元剤として還元することにより該金属の単分散微粒子を調製する方法。

【化1】



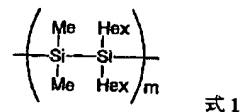
(R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 は、炭素数が10までのアルキル基、アリール基から独立に選択される基であり、 m は重合度である。 m は、ブロックポリマーを形成する



【化3】

(一般式PBにおいて、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 m および n は一般式P1に同じ。 R_5 、 R_6 はHまたは低級アルキル基、 R_7 は2価の有機基であり $-COOR-$ (但し R は炭素数3までのアルキレンまたはフェニレンである。)、またはフェニレンであり、 R_8 は $COOH$ または OH 基である。 h は n と親水性の重合体を形成する共重合成分を表し0から n との関連においてシェルの親水性を損なわない程度の値の範囲である。)

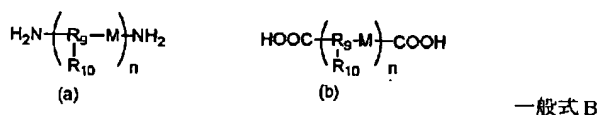
【請求項3】 ポリシラン単位が式1で表されるものであることを特徴とする請求項2に記載の微粒子分散体の製造方法。



(式中、Meはメチル基、Hexはヘキシル基を表す)

【請求項4】 架橋剤が一般式Bで表される化合物類から選択されるものであることを特徴とする請求項1、2または3に記載の金属微粒子分散体の製造方法。

【化4】



(一般式B中、 R_9 は炭素数4以下のアルキレン鎖であり、 R_{10} は得られる金属微粒子分散体に機能性を付与する前記アルキレンのHを置換する官能基であり、 n は2～30であり、 M は酸素、窒素または硫黄である。)

【請求項5】 前記一般式Bの架橋剤の M が酸素であり、 R が炭素数が4以下のアルキレン基であるポリ〔オキシアルキレン〕であることを特徴とする請求項4に記載の金属微粒子分散体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、親水性ポリマーとポリシランとのブロック共重合体を用いて水性媒体中で内部に前記ポリシランを構成するユニットを有するミセルを形成し、該ミセルをシェル部を架橋剤で架橋することによりシェル架橋型ミセルを作成し、該ミセルを用いて該ポリシラン主鎖の金、白金、パラジウム、銀イオン等の金属イオンの還元特性およびミセルのテンプレート

親水性のポリマーの架橋性の親水基を持つモノマー成分の重合度 n 、 n は分子量 $M_n=7000\sim30000$ となる範囲であり、と前記ポリシランの重合度 m との比 n/m が10～20(m/n は0.05～0.10)となるように決定される。)

【請求項2】 該親水性ミセルがポリシランと少なくとも親水性側鎖をもつアニオン重合可能なモノマーから親水性ポリマー成分を含む親水性ポリマーとのブロック共重合して得られる一般式PBの両親媒性ブロック共重合体を用いて水性媒体中においてミセルを形成させ、該ミセルのシェルを前記親水性側鎖の親水基で架橋させて形成したものであることを特徴とする請求項1に記載の微粒子分散体の製造方法。

【化2】

特性を利用して該金属のナノ単分散粒子を調整する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】金属の微粒子、特に金、白金、パラジウム、ロジウム、銀などの微粒子は、医薬(超微粒子の細胞内網系への浸透性の医薬)、機能性を持たせた検査薬、DDS(ドラッグデリバリーシステム)等の材料、共鳴ラマン散乱による表面増感効果を利用する分析における検出感度の向上材料等の利用が考えられ、凝集しない安定な前記金属類の分散体を調製する方法が検討されている。

【0003】この様中で、今日までの前記金などのナノ粒子を調製する方法には以下の1～4の方法が提案されている。界面活性剤あるいは高分子を共存させ金属イオンを還元する方法。すなわち金属イオンの還元によって生成した金属の凝集を防ぐため、界面活性剤あるいは高分子などを該還元反応媒質中に共存させて、金属イオン

の還元により生成する金属微粒子を安定化させるものである。該調製法は界面活性剤あるいは高分子を金属イオンと共存させ外部から光照射による還元や前記添加材料とは別個に還元剤、例えば水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) を用いて行うものである。この方法では多くの種類の金属イオンの還元が可能であるけれども、別個に金属イオンの還元剤を添加しなければならないという問題がある〔文献1； G. Schmid, Chem. Rev., 92, 1709 (1992)〕。

【0004】2、金/イオウ相互作用を用いた安定化法。この方法は、イオウ原子と金との強い親和性を利用し、還元によって生成した金粒子などを前記硫黄原子と静電的に結合させて安定化させるものである。この場合、前記機能を示すイオウ原子は、樹木状分子の構成ユニット（デンドロン）、高分子などの末端や側鎖に前記原子を持つ基を導入することにより提供される。前記安定化物質に代えて、DNA分子も金粒子などの安定化に有効であることも知られている。この方法の利点は金属粒子表面を様々な有機物、特に所望の機能基を持った化合物で修飾することが可能であることであるが、金以外の金属にはあまり有効でないとされている〔文献2； M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman, Chem. Commun., 1994, 801. 文献3； V. Chechik and R. M. Crooks, Langmuir 15, 6364 (1999). 文献4； M.-K. Kim, Y.-M. Jeon, H.-J. Kim, S. G. Hong, C. G. Park, and K. Kim, Chem. Commun., 2001, 667.)〕。

【0005】3、デンドリマーを鋳型として金属粒子を製造する方法。この方法は、水溶性ポリ（アミドアミン）デンドリマーを用いて、デンドリマー中に金属イオンを取り込ませた後、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) などの還元剤を用いて数十nmの金属粒子を調製するものである〔文献5； M. Zhao, L. Sun, and R. M. Crooks, J. Am. Chem. Soc., 120, 4877 (1998). 文献6； L. Balog and D. A. Tomalia, J. Am. Chem. Soc., 120, 7355 (1998). 文献7； Y. Nie, L. K. Yeung, and M. Crooks, J. Chem. Soc., 123, 6840-6846 (2001). 文献8； L. K. Yeung and R. M. Crooks, Nano Lett., 1, 14-17 (2001)〕。この方法の利点は、テンプレートの機能により金属イオンの還元で得られる金属微粒子は粒度分布のせまい単分散体を得られることであるが、前記のように別途還元剤を添加が必要である。

【0006】これに対して、

4、ポリ（ジチアフルベン）の還元能と金属微粒子の分散安定化能を利用して金属イオンを還元して安定な金属微粒子の安定な分散体を得る方法が知られている。該方法は、ジメチルスホキシド中でポリ（ジチアフルベン）と金属（金）イオンとを効率よく攪拌し金属粒子に還元するものである。この方法では外部から別個に金属の還元剤を添加する必要はなく、高分子自体の還元能を利用

していることが特徴である（文献9； Y. Zhou, H. Itoh, T. Uenura, K. Naka, and Y. Chujo, Chem. Commun., 2001, 613-614.）。しかしながら、この反応はジメチルスホキシド中で行う必要があり、生成する金属微粒子はポリ（ジチアフルベン）によって安定化されているためジメチルスホキシドに可溶である。しかし、媒体としてジメチルスホキシドを用いる必要がある点で、環境に対する問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、前記従来技術での、金属ナノ粒子を安定化する成分とは別個に金属の還元剤を添加しなければならないという問題、無機の還元剤を別個に添加しない場合には有機の媒体を用いなければ安定な金属ナノ粒子が得られないので、得られた金属ナノ粒子を水系において反応等に応用する事ができないという問題を取り除いた金属ナノ粒子を調製する方法を提供することである。換言すれば、前記無機の還元剤などを用いずに水を溶媒として用いて金属イオンを還元することができ、水系において安定な金属ナノ粒子、特に、金属微粒子の生成をテンプレート特性を持つ材料の共存下に生成させることにより単分散特性を持った金属ナノ粒子を調製することが可能な方法を提供することである。

【0008】本発明者らはこれまで疎水性ポリマーであるポリシランと炭素系の親水性ポリマーであるポリメタクリル酸のブロック共重合体を合成し、前記ブロックポリマーの両親媒性に基づいて水中でミセルを形成させ、該ポリマーミセルのシェル部分のカルボキシル基をジアミン化合物で架橋する事でシェル架橋型ミセル（Shell Cross-linked Micelle: SCM）を合成できることを報告している〔文献10； T. Sanji, Y. Nakatsuka, F. Kitayama, and H. Sakurai, Chem. Commun., 1999, 2201-2202. 文献11； T. Sanji, Y. Nakatsuka, S. Ohnishi, and H. Sakurai, Macromolecules, 33, 8524-8526 (2000).〕。また、該シェル架橋型ミセルは完全に水溶性であることも知られている。

【0009】ところで、ポリシランは金属イオンの還元能を持つことが知られており〔文献12； A. F. Diaz, M. Baier, G. M. Wallraff, R. D. Miller, J. Nelson, W. Piero, J. Electrochem. Soc. 138, 742 (1991).〕、これを利用して、ポリシランの層をAu、Ag、Pt、Pd等の金属イオンの還元剤として利用して金属層を形成できることが知られている〔文献13； M. Fukushima, N. Noguti, M. Aramata, Y. Hamada, E. Tabei, S. Mori, and Y. Yamamoto, Synth. Met., 97, 273-280 (1998).〕。しかしながら、該還元特性を用いて、金属微粒子分散体を得ることについての技術的な報告はない。

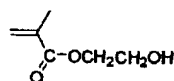
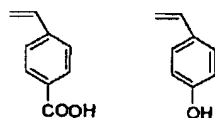
【0010】本発明者らは、前記ポリシランの前記金属イオンの還元力、本発明者らが報告している両親媒性ポリマーによる安定化効果および水溶性に着目し、内部に

ポリシランの構成ユニットを有するシェル架橋型ミセルをテンプレートとし、水中で金、パラジウム等の前記金属のイオンの還元を試みたところ、十数〜数十ナノメートルサイズの粒径の制御された（単分散性）水性媒体中で安定な金属粒子分散体を調製できることを見出し、本発明の前記課題を解決することができた。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、親水性ポリマーと前記一般式P1で表されるポリシランとのブロック共重合体から得られる前記ポリシランをミセル内面に有し、該ミセルのシェル部が架橋されている親水性ミセルを用いて金属イオンを該ミセルを還元剤として還元することにより該金属の単分散微粒子を調製する方法である。好ましくは、該親水性ミセルがポリシランと少なくとも親水性側鎖をもつアニオン重合可能なモノマーから親水性ポリマー成分を含む親水性ポリマーとのブロック共重合して得られる前記一般式PBの両親媒性ブロック共重合体を用いて水性媒体中においてミセルを形成させ、該ミセルのシェルを前記親水性側鎖の親水基で架橋させて形成したものであることを特徴とする前記微粒子分散体の製造方法であり、より好ましくは、ポリシラン単位が前記式1で表されるものであることを特徴とする前記微粒子分散体の製造方法である。

【0012】更に、架橋剤が前記一般式Bで表される化



化合物群C

【0016】B. 親水性ミセルのシェルの架橋剤としては、両末端に親水性ポリマーの側鎖と架橋反応する基、例えば、アミノ基、カルボキシル基などを有し、該末端基を結合する部分には、形成される金属微粒子と静電的に結合する酸素、窒素または硫黄原子を有する単位、例えば、ポリオキシアルキレン（炭素数2〜4のアルキレン）、金属の単分散微粒子に機能性を付与する、例えば前記公知用途の分析における改善の場合には、被分析成分と結合する官能基を有するポリオキシアルキレン誘導体、または金属との親和性を改善する硫黄原子で酸素を置換したものを挙げることができる。該架橋剤や共重合体のユニット（ポリシランとの比）を変化させることで種々の溶媒に対応させる事ができる。

【0017】C. 本発明の金属の単分散微粒子の調製に使用される金属イオンとしては、前記先行技術として挙げた文献に記載のものが使用できる。好ましいものとしては、ハロゲン化金酸、例えば、四塩化金(III)酸四水和物、ハロゲン化白金酸、硝酸銀及び塩化パラジウム(II)を例示できるが、金属イオンは金属微粒子の用途との関連で適宜選択できる。

【0018】

化合物類から選択されるものであることを特徴とする前記各金属微粒子分散体の製造方法であり、好ましくは、前記一般式Bの架橋剤のMが酸素であり、Rが炭素数が4以下のアルキレン基であるポリ〔オキシアルキレン〕であることを特徴とする前記金属微粒子分散体の製造方法である。

【0013】

【本発明の実施の態様】本発明をより詳細に説明する。
A. 本発明において、金属イオンを還元することにより該金属の単分散微粒子分散体の調製に使用される親水性ミセルを調製する方法に用いられる親水性ポリマーとポリシランとのブロック共重合体としては前記一般式P1のポリシランの単位と親水性のポリマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等の親水性基を有するモノマーを含む、ホモポリマーまたは共重合体からなるものであればよい。この様なブロック共重合体に関しては、前記本発明者らが報告した文献10および11に記載のもの、ポリ（1, 1-ジメチル-2, 2-ジヘキシルジシラニレン）-ブロック-ポリメタクリル酸（PSi-b-PMAA）、を参考に挙げることができる。

【0014】親水性基を有するモノマーとしては、次の化合物群Cを例示できる。

【0015】

【化5】

【実施例】以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

実施例1

ポリ（1, 1-ジメチル-2, 2-ジヘキシルジシラニレン）-ブロック-ポリメタクリル酸の合成。グローブボックス内で、セプタムラバー、磁気攪拌子を備えたフラスコにマスクしたジシレンを2.04g（4.97×10⁻³mol）と乾燥テトラヒドロフランを20mL加える。これを-78℃以下に冷やし、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液0.72mmol、15mol%を加え、すぐに室温に戻し重合させる。溶液は赤紫色になった。20分攪拌後、再び-78℃以下に冷やし、トリメチルシリルメタクリル酸を加えて2時間攪拌した。溶液は透明になった。エタノールを加えて反応を停止し、1.5規定（N）の希塩酸を加えて脱保護させた。溶媒を留去したあと、少量のベンゼンに溶解させ、大量のメタノールに滴下して再沈殿させた。不溶分を取り除き、メタノールを濃縮し、大量のベンゼンに滴下して再沈殿させた。不溶部分を80℃、3時間減圧乾燥することにより、白色粉末状のポリマーを単離した。

【0019】ポリマー物性：白色粉末状固体； $M_n = 2.4 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.07$ （GPCポリスチレン標準）；

^1H NMR (D_2O 、300MHz) 0.08 (br s)、0.87–1.26 (br)、1.78 (br s)； ^{13}C NMR (D_2O 、75.4MHz) δ 17.2、45.4、49.2、184.5；IR (KBr) 1702 ($-\text{COOH}$ cm^{-1}).

【0020】ポリ(1,1-ジメチル-2,2-ジヘキシルジシラニレン)-ブロッカーポリメタクリル酸のシェル架橋型ミセルの合成。磁気攪拌子を備え、セプタムラバーで封じた50mLのナスフラスコに100mgのブロック共重合体を入れ、純水を20mL加えた。これに2,2'-(エチレンジオキシ)ビス(エチルアミン)0.18mg(0.21mmol)と1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド0.23mg(1.20mmol)を加え、室温で攪拌させた。その後溶液を透析して乾燥後目的化合物を得た。

【0021】前記ミセルの物性：白色粉末状固体；

^1H NMR ($\text{D}_2\text{O}/\text{THF}-d_3$ 、300MHz) δ 0.4–0.5 (br s– SiMe_2 –), 1.15–1.68 (br, $-\text{SiHex}_2$ –), 2.08 (br s– CH_2 –C)； ^{13}C NMR ($\text{D}_2\text{O}/\text{THF}-d_3$ 、75.4MHz) δ 18.6, 44.8, 54.3, 166, 177；Solid-state CPMA S ^{29}Si NMR –35, 7, –27.6；IR (KBr) 3600–2500 ($-\text{OH}$), 1710 ($-\text{COOH}$), 1610, 1569 cm^{-1} .

【0022】ポリシランシェル架橋型ミセルを鋳型とした金イオンの還元反応。バイアルに、ポリシランシェル架橋型ミセル1.76g、水7.0mLを加え十分攪拌し、水溶液を調製する。そこに水3.0mLに溶解させた1.99gの四塩化金(III)酸四水和物を加え攪拌して反応を行った。両液を混ぜ合わせると徐々に溶液が黄から紫に変化した。反応混合物の紫外可視吸収スペクトルでは金の微粒子に由来する540nmの吸収が観測された。また動的光散乱による粒径分布測定では水中の粒子径は22.6nmであった。図1は、前記シェル架橋型ミセル(SCM)を鋳型にした金属ナノ粒子の調製方法を整模式に示したものである。また透過型電子顕微鏡(TEM)で測定した金粒子の粒径は平均で11.1nmであった。

平均粒子径：11.1nm

標準偏差：5

【0023】実施例2

実施例1で用いたポリシランシェル架橋型ミセルを鋳型としたパラジウムイオンの還元反応。バイアルに、ポリシランシェル架橋型ミセル1.1g、水2.0mLを加え十分攪拌し、水溶液を作る。そこに水1.0mLに溶解させた1.56gの塩化パラジウム(II)ナトリウムを加え攪拌して反応を行った。両液を混ぜ合わせると徐々に色が黄から透明のコロイド状の溶液に変化した。また透過型電子顕微鏡で測定したパラジウム粒子の粒径は平均20.1nmであった。粒度分布を図3に示す。

平均粒子径：20.1nm

標準偏差：11

【0024】比較例：ポリシランミセル(未架橋)を鋳型とした金イオンの還元反応。バイアルに、実施例1で合成したポリシラン-ブロッカーポリメタクリル酸共重合体1.76g、水7.0mLを加え十分攪拌し、水溶液を調製する。そこに水3.0mLに溶解させた1.99gの四塩化金(III)酸四水和物を加え攪拌して反応を行う。反応を開始すると、徐々に色が黄から紫に変化した。反応混合物の紫外可視吸収スペクトルでは金の微粒子に由来する550nmの吸収が観測された。また透過型電子顕微鏡(TEM)の測定により金粒子の粒径は平均25.4nmであった。

平均粒子径：25.4nm

標準偏差：15

未架橋のポリマーミセルを用いた場合、金属イオンの還元を行うことは可能だが、図4に示したヒストグラムに示した様に、調整される粒子径は大きくまたその粒径分散は大きい。標準偏差を比較すると、架橋型ミセルを用いた場合が5、未架橋型ミセルでは15であり、粒径分散が大きく異なる。

【0025】

【発明の効果】以上述べたように、ポリシランと親水性ポリマー(特にポリメタクリル酸)から形成されるシェル架橋型ミセル(SCM)を鋳型として金属イオンの還元を用いることで、粒径が制御されまた水中で高度に分散した安定なナノメートルサイズの金属粒子を別個に還元剤の添加なしに、調製することが可能となった、という優れた効果がもたらされる。

【図面の簡単な説明】

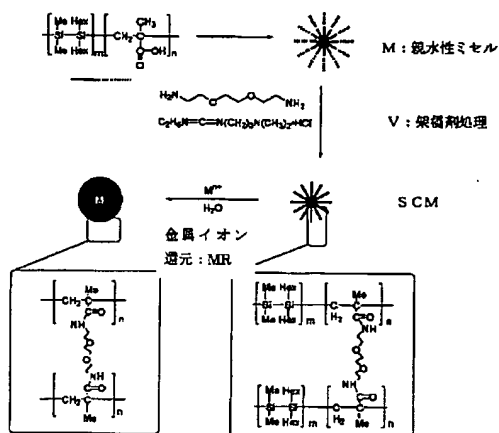
【図1】 本発明のシェル架橋型ミセル(SCM)を鋳型にした金属ナノ粒子の調製の整模式図

【図2】 実施例1で得られた金ナノ粒子の粒度分布

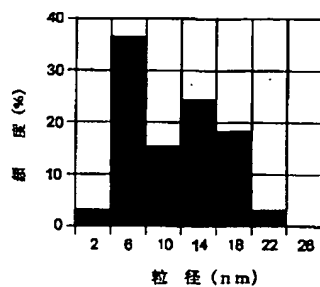
【図3】 実施例2で得られたパラジウムナノ粒子の粒度分布

【図4】 比較例で得られた金ナノ粒子の粒度分布

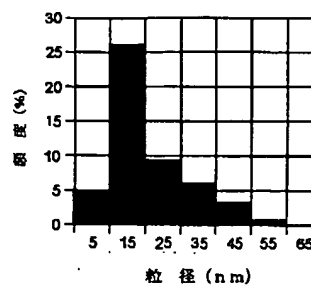
【図1】



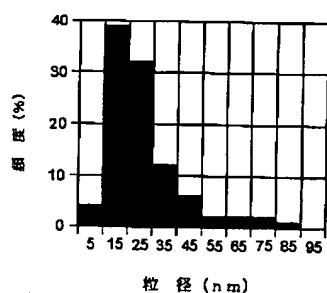
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4C086 HA01 HA10 HA12 HA30 NA13
4J026 AB44 BA24 BA25 BA43 BB01
DA02 DA08 DA20 DB02 DB09
DB18 HA11 HA26 HA32 HA39
HA43 HB11 HB19 HB26 HB32
HB39 HB48 HE01
4J035 JA01 JB01 JB10 LB15 LB20
4K017 AA03 BA02 CA08 DA09 EJ02
FB07

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.